## BUNDE REPUBLIK DEUTS

EP00/02623



Bescheinigung

i///////////XXX

REC'D - 8 JUN 2013 WEG FOT

E JU

Die DaimlerChrysler AG in Stuttgart/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Abgasreinigungsanlage mit interner Ammoniakerzeugung zur Stickoxidreduktion"

am 19. Mai 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole B 01 D und F 01 N der Internationalen Patentklassifikation erhalten.



München, den 10. Mai 2000

Deutsches Patent- und Markenamt Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 22 950 0

2:171

PRIORITY

DaimlerChrysler AG
Stuttgart

FTP/S Dr.EW/fr

Abgasreinigungsanlage mit interner Ammoniakerzeugung zur Stickoxidreduktion

Die Erfindung bezieht sich auf eine Abgasreinigungsanlage zur Reinigung des Abgases einer Verbrennungsquelle wenigstens von darin enthaltenen Stickoxiden nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Abgasreinigungsanlagen dieser Art werden insbesondere zur Abgasreinigung bei Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotoren verwendet und sind z.B. in den Offenlegungsschriften EP 0 802 315 A2 und WO 97/17532 Al beschrieben. Sie beinhalten einen Stickoxidreduktionskatalysator zur selektiven katalytischen Reduktion von im emittierten Abgas der Verbrennungsquelle enthaltenen Stickoxiden unter Verwendung von Ammoniak als Reduktionsmittel, abgekürzt als SCR-Verfahren bezeichnet. Um den Ammoniak oder ein Vorläuerprodukt nicht als Vorrat in einem Tank bereithalten zu müssen, ist dem Stickoxidreduktionskatalysator ein Ammoniakerzeugungskatalysator vorgeschaltet, der den benötigten Ammoniak unter Verwendung von Bestandteilen wenigstens eines Teils des von der Verbrennungsquelle emittierten Abgases wührend entsprechender Ammoniakarzeugungs-Betriebsphasen intern erzaugt, speziell durch eine Synthesereaktion von Widserstoff und Stickstoffmonomid. In diesen Ammoniakerzeugungs Banrlebaphasan widl für das dem Ammaniakarı ayıngskatalysatıs sagafülete Algas eik fertes Difates haltni v singestellt, ur av mesteni Were satati das Valligas de haben. Three feater unlike nor hildspressiblituit, east Danblas no genannt, wird hierbei wie ühlich eine von der stöchlometrischen Zusammensetzung in Richtung kraftstoffreich bew. sauerstoffreich abweichende Zusammensetzung des Abgases bzw. des zugehörigen, in der Verbrennungsquelle verbrannten Brennstoffgemische verstansden. Dabei wird unter anderem schon aus Kraftstoffverbrauchsgründen angestrebt, die Verbrennungsquelle möglichst viel im Masgerbetrieb und möglichst wenig im Fettbetrieb zu betreiben, z.B. dadurch, daß längere Magerbetriebsgehasen mit kurzzeitigen Fettbetriebsphasen abwechseln oder im Fall einer mehrzylindrigen Brennkraftmaschine nur ein Teil der Zylinder bevorzugt ebenfalls nur zeitweise fett, die übrigen Zylinder dagegen kontinuierlich mager betrieben werden.

Als Ammoniakerzeugungskatalysator wird üblicherweise ein Dreiwegekatalysator eingesetzt, der als Katalysatormaterial z.B. Pt und/oder Rh auf einem γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trüger beinhaltet, das geeignet ist, die Synthesereaktion von Wasserstoff und Stickstoffmonoxid zu Ammoniak zu katalysieren. Es zeigt sich jedoch, daß ohne weitere Maßnahmen die Selektivität für eine effektive Ammoniakbildung durch diese Synthesereaktion erst bei ausreichend hoher Temperatur in der Größenordnung ab etwa 250°C bis 300°C gegeben ist. Dies liegt vor allem daran, daß die Selektivität dieser katalytischen Ammoniaksynthesereaktion erst ab dieser Temperatur auf einen für die Praxis brauchbaren Wert ansteigt.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung iner Abgasreinigungsanlage der eingangs genannten Art zugrunde, bei der im Ammoniakerzeugungskatalysator Ammoniak auch schon bei relativ niedrigen Temperaturen unterhalb von etwa 250°C bis 300°C in nennenswerten Mengen synthetisiert werden kann und als Reduktionsmittel zur Stickexidreduktion zur Verfügung steht.

Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung einer Abgasreinigungsanlage mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Diese Anlage beinhaltet oherekteristischerweise einen dem Armoniaker zeitungskatalysator vorgaschalteten Dlasmagenenator. Von dieser wird wenigstens zeitweise währen? der Armoniakerzeigungseßetriebsphasen ein Plasma generiert, durch welches das anschließend dem Armoniakerzeugungskatalysator zugeführte Abgas hin-

durchgeleitet wird. Die Plasmaerzeugungsparameter werden dabei so eingestellt, daß aus Bestandteilen des hindurchgeleiteten Abgases reaktive Teilchen, wie H-, OH- und/oder O2H-Radikale, gebildet werden, welche die Ammoniakerzeugungsreaktion im Ammoniakerzeugungskatalysator fördern. Damit kann speziell im niedrigen Temperaturbereich, in welchem die Ammoniaksynthesereaktion aus den Abgasbestandteilen ohne weitere Hilfsmittel nicht effektiv abläuft, bereits Ammoniak in merklicher Menge intern erzeugt werden, der dann zur Stickoxidreduktion zur Verfügung steht. Eine externe Zudosierung von Ammoniak oder eines Vorläuferprodukts in diesen Zeiträumen mit relativ niedriger Ammoniakerzeugungskatalysatorzemperatur kann daher im allgemeinen entfallen, ohne laß auf eine effektive, ammoniakbasierte Stickoxidreduktion verzichtet werden muß.

Bei einer nach Anspruch 2 weitergebildeten Abgasreinigungsanlage sind Mittel zur Erfassung der Ammoniakerzeugungskatalysatortemperatur und eine Plasmasteuereinheit dergestalt vorgesehen, daß während der Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen das Plasma zur Erzeugung reaktiver Teilchen genau in den Zeiträumen bereitgestellt wird, in denen die Temperatur des Ammoniakerzeugungskatalysators unterhalb eines vorgebbaren Temperaturschwellwertes liegt. Dieser ist zweckmäßigerweise so gewählt, daß bei Temperaturen über dem Schwellwert eine effektive Ammoniaksynthese im Ammoniakerzeugungskatalysator auch ohne die plasmatechnisch erzeugten reaktiven Teilchen bewirkt wird. In einer weiteren, bevorzugten Ausgestaltung dieser Maßnahme ist die betreffende Plasmasteuereinheit auf einen Temperaturschwellwert zwischen 200°C und 300°C ausgelegt, vorzugsweise auf einen solchen von etwa 250°C. Es zeigt sich, daß unterhalb dieses Temperaturbe reichs eine effektive plasmagestützte Ammoniaksynthese und oberhalb dieses Temperaturbérsishs eine effektive Ammonicksynthese schon ohne zusätzliche Plasmadttivierung bewirkt werlen kann.

Eine vorteilhafte Ausführungsf zu der Eufindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird nachfolgend beschrieben. Die einzige Figur zeigt ein schematisches Blockdiagramm einer Brennkraftmaschine mit zugebrineter Abjasreinigungsanlage.

Die gezeigte Abgasreinigungsanlage dient zur Reinigung des Abgases einer Verbrennungsquelle in Form eines Vierzylinder-Verbrennungsmotors 1, wie er insbesondere in Kraftfahrzeugen als überwiegend mager betriebene Brennkraftmaschine einsetzbar ist. Von den vier Zylindern 2a bis 2d sind ein erster und zweiter Zylinder 2a, 2b parallel an einen ersten Abgasleitungstweig 3a und ein dritter und vierter Zylinder 20, 2d an einen zum ersten parallelen zweiten Abgasleitungszweig 3b angeschlossen. Beide Abgasleitungszweige 3a, 3b münden gemeinsam in einen Stickoxidreduktionskatalysator 4. Im zweiten Abgasleitungszweig 3b ist stromaufwärts des Stickoxidreduktionskatalysators 4 ein Ammoniakerzeugungskatalysator 5 angebrühet. Dieser kann z.B. von einem Dreiwegekatalysator gebildet sein, der ein Pt- und/oder Rh-Katalysatormaterial auf einem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägermaterial beinhaltet, das in der Lage ist, bei ausreichend hoher Temperatur die Synthese von Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoffmonoxid gemäß der Reaktionsgleichung

$$5/2 \cdot H_2 + NO \rightarrow NH_3 + H_2O$$

zu katalysieren. Wenn keine anderweitigen Maßnahmen getroffen erden, läßt sich damit Ammoniak bei Temperaturen von mindestens etwa 250°C bis 300°C mit ausreichender Selektivität synthetisieren. Der Ammoniak kann dann im Stickoxidreduktionskatalysator 4 als Stickoxidreduktionsmittel eingesetzt werden.

Um auch bei niedrigeren Temperaturen unterhalb von etwa 250°C bis 300°C schon merkliche Mengen an Ammoniak zur Stickoxilreduk tion bereitstellen zu können, ist dem Ammoniakerzeugungskatuly-sator 5 im zweiten Abgasleitungssweig 31 ein Plasmagenerator 6 vorgaschaltet. Mit dem Plasmagenerator 8 kann an der bedreeffen den Stelle im zweiten Abgasleitungssweig 36 ein Plasma gesündet werden, durch wolches das von dritten und vierten Zylinder 20, 2d der Brennkraftmaschine 1 emittierte, über den zweiten Abgas-

leitungszweig 3b geführte Abgas vor Erreichen des Ammoniakerzeugungskatalysators 5 hindurchgeleitet wird. Die Plasmaparameter werden so gewählt, daß aus im durchströmenden Abgas enthaltenen Bestandteilen reaktive Teilchen, insbesondere Radikale, gebildet werden, welche die Ammoniaksynthesereaktion im nachfolgenden Ammoniakerzeugungskatalysator 5 begünstigen, wie H-, OH- und O2H-Radikale. Der Plasmagenerator 6 wird von einer Plasmasteuereinheit angesteuert, die im gezeigten Beispiel von einem Motorsteuergerät 7 gebildet ist, das zusätzlich die Brennkraftmaschine 1 und die übrigen Komponenten der Abgasreinigungsanlage nach herkömmlichen Steuerungsprinzipien steuert.

Dabei kann der Plasmagenerator 6 von der Plasmasteuereinheit 7 in Abhängigkeit von der Temperatur des Ammoniakerzeugungskatalysators 5 gesteuert werden. Zur Erfassung der Ammoniakerzeugungskatalysatortemperatur ist im zweiten Abgasleitungszweig 3b zwischen Plasmagenerator 6 und Ammoniakerzeugungskatalysator 5 ein Temperatursensor 8 vorgesehen, der die Temperatur des dortigen Abgasstroms mißt, die ein eindeutiges Maß für die Temperatur des von diesem Abgasstrom aufgeheizten Ammoniakerzeugungskatalysators 5 ist. Es versteht sich, daß alternativ die Ammoniakerzeugungskatalysatortemperatur auch auf andere Weise erfaßt werden kann, z.B. durch einen Temperatursensor direkt im Ammoniakerzeugungskatalysator 5 oder durch eine indirekte Abgastemperaturbestimmung aus den Betriebsparametern der Brennkraftmaschine 1.

Mit dem gezeigten Aufbau läßt sich folgende vorteilhafte Betriebsweise für die Brennkraftmaschine 1 und die zugahörige Abgasreinigungsanlage realisieren. Die Brennkraftmaschine 1 wird schon aus Kraftstoffverbrauchsgründen möglichst viel im Magerbetrieb gefahren. Dazu können die beiden ersten Zylinder 2a, 2b kontinuierlich mit magerem Luft/Kraftstoff-Gamisch, d.h. mit Luft/Kraftstoff-Verhültnissen  $\lambda$  geößer als der stöchlichstrische Wert eins, betrieben werden. Dement grachend liegt das Luftvar hältnis  $\lambda$  des von diesen beiden Zylind  $\lambda$ 0. Da, 2b in im ersten Abgasleitungszweig 3a emittierten Abgases über dem stöchlömetrischen Wert eins. Eine solche Abgaszusammensetzung weist neben

überschüssigem Sauerstoff in der Regel auch eine erhöhte Menge an Stickoxiden auf. Um diese im Stickoxidreduktionskatalysator 4 wirksam durch selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak als Reduktionsmittel umsetzen zu können, wird über den zweiten Abgasleitungszweig 3b der benötigte Ammoniak im laufenlen Betrieb erzeugt.

Dazu werden der dritte und vierte Zylinler 2c, 2d wenigstens zeitweise in entspreshenden Ammoniakerbeugungs-Betriebsphasen mit einem fetten Luft/Kraftstoff-Gemisch betrieben. Dementsprechend liegt das Luftverhältnis  $\lambda$  des von diesen Zylinlern 2c, 2d in den zweiten Abgasleitungszweig 3b emittierten Abgases unter 1em stöchiometrischen Wert eins. Eine solche Abgaszusammensetzung enthält neben unverbrannten Kohlenwasserstoffen zubützlich auch Wasserstoff und eine gewisse Menge Stickoxide. Je nach der anhand einer Abgastemperaturmessung durch den Temperatursensor 8 oder auf andere Weise ermittelten Temperatur im Ammoniakerzeugungskatalysator 5 wird der Plasmagenerator 6 ein- und ausgeschaltet.

Speziell bleibt der Plasmagenerator 6 abgeschaltet, solange die Ammoniakerzeugungskatalysatortemperatur über einem vorgegebenen Temperaturschwellwert liegt, der vorzugsweise auf ca. 250°C, allgemein auf einen geeigneten Wert z.B. im Bereich zwischen 200°C und 300°C festgesetzt wird. Der jeweils fallabhängig am besten geeignete Temperatursollwert kann an der Plasmasteuereinheit eingestellt werden. In diesem höheren Temperaturbereich durchquert der angefettete Abgasstrom im zweiten Abgasleitungszweig 3b unbeeinflußt den Plasmagenerator 6 und gelangt in den Ammoniakerzeugungskatalysator 5, in welchem aus den Abgasbestandteilen Wasserstoff und Stickstoffmonoxid gemäß der obigen Synthesereaktion Ambuniak erzengt wirl. Bui diesen Temperaturen Von mahr als etwa 20000 bis 30000 länfo die Synthesopeaktion mit hoher Selektivität unter der katälytischen Wirkung des derrigen Matalysatormaterials unit damit salm effektiv ab. Der ertragter Ammbniak gelangt mit dem Abgasstrum des zweiten Abgasleitungszweiges 3b zum Stickexidreduktionskatalysator 4, wo er als Re

duktionsmittel zur selektiven katalytischen Reduktion der Stickbxide wirkt, die in den beiden, dem Stickbxidreduktionskatalysator 4 zugeführten Abgasteilströmen der parallelen Abgasteitungszweige 3a, 3b enthalten sind. Bei dieser Reduktionsreaktion werden die Stickbxide zu Stickstoff unter Bildung von Wasser reduziert.

Wenn während der Ammoniakerzeugungs-Betriebsphase die Ammoniakerzeugungskatalysatortemperatur unterhalb des vorgegebenen Schwellwertes liegt, wird der Plasmagenerator 6 durch die Plasmasteuereinheit 7 aktiv betrieben. Das vom dritten und vierten Zylinder 2c, 2d in den zweiten Abgasleitungszweig 3b emittierte Abgas durchquert dann im Plasmagenerator 6 das gezündete Plasma, wodurch die erwähnten reaktiven Teilchen, vor allem H-, OHund/oder O₂H-Radikale, gebildet werden, die mit dem Abgasstrom zum Ammoniakerzeugungskatalysator 5 gelanjen und dort bewirken, daß die Ammoniaksynthesereaktion trotz der bei diesen niedrigen Temperaturen noch niedrigen Selektivität bezüglich Ammoniakbildung schon in einem Maß abläuft, das zur Bereitstellung einer für die nachfolgende Stickoxidreduktion im Stickoxidreduktionskatalysator 4 genügenden Ammoniakmenge ausreicht. Sobald dann durch den weiteren Betrieb der Brennkraftmaschine 1 die Abjastemperatur über den Temperaturschwellwert ansteigt, schaltet die Plasmasteuereinheit 7 den Plasmagenerator 6 ab.

Je nach Anwendungsfall wechseln beim Betrieb des dritten und vierten Zylinders 2c, 2d und der zugehörigen Abgasreinigungskomponenten im zweiten Abgasleitungszweig 3b die beschriebenen Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen, in denen eine fette Abgastusammensetzung für das den Ammoniakerzeugungskatalysator 5 durchströmenle Abgas eingestellt wird, mit Magerbetriebsphasen ab, in denen diese beiden Zylinder 2c, 2d mit magerem Luft/Kraftstoff Gamisch betrieben werden, bler es erfolgt kontinuterlich der beschriebene Ammoniakerzeugungsbetrieh. Wet die beiden til 120 vierte Zylinder 2c, 2d wantgetens zeltweite auch im Magerbetrieb gefahren werden, hält die Plasmasteuereinheit 7 den Plasmagene rator 6 in diesen Magerbetriebsphasen abgeschaltet. Der nachge

schaltete Dreiwegekatalysator 5 dient während der Magerbetriebsphasen nicht primär der Ammoniaksynthese, sondern erfüllt vorrangig seine für einen Dreiwegekatalysator übliche Abgasreinigungsfunktion zur Reinigung eines mageren Abgasstroms. Ein solcher zeitweiser Magerbetrieb des in Fettbetriebsphasen Ammoniak erzeugenden Systemteils ist insbesondere dann möglich, wenn eine Ammoniakspeicherkomponente vorhunden ist, z.B. dadurch, duß der Ammoniakerzeugungskatalysator 5 oder der Stickbxidreduktionskatulysator 4 eine gewissen Ammoniakspeicherfähigkeit besitzen oler ein zusätzlicher Ammoniakspeicher, z.B. in Form eines Ammoniakadsorptionskatalystors, zwischen dem Ammoniakerzeugungskatalysator 5 und dem Stickoxidreduktionskatalysator 4 angeordhet ist. In diesem Fall wird das System so ausgelegt, daß der ammoniakerzeugende Systemteil in den Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen mehr Ammoniak erzeugt als zur gleichen Zeit für die Stickoxidreduktion benötigt wird, so daß der überschüssige Ammoniak zwischengespeichert werden kann und in einer anschließenden Magerbetriebsphase des ammoniakerzeugenden Systemteils zur kontinuierlichen Stickoxidreduktion zur Verfügung steht.

Als eine weitere Variante kann in herkömmlicher Weise ein Systembetrieb mit wechselnden Stickoxidadsorptions- und Stickoxidadsorptionsphasen vorgesehen sein, wozu die Abgasreinigungsanlage dann wenigstens einen entsprechenden Stickoxidadsorber an geligneter Stelle im Abgasstrang aufweist, z.B. vor oder hinter dem Ammoniakerzeugungskatalysator 5 oder in einem zu dessen Abgasleitungszweig parallelen Abgasleitungszweig.

Es versteht sich, daß sich die erfindungsgemäße Kombination von Ammoniakerzeugungskatalysator und vorgeschaltetem, abgastemperaturabhängig steuerbarem Plasmagenerator außer für das gezeigte Beispiel auch für Systeme mit einer anderen instationären oder stationären Verbrennungspielle mit zugehörigen, aus einem oder mehreten parallelen Teilstrüngen bestehen ben Abgasstrung anweit den 170. Des weiteren versteht olch, des die Abgasteinigungen lage in nicht gezeigter Weise je nach Bedarf weitere herkümmlische Abgasteinigungskomponenten beinhalten kann.

In allen Fällen ermöglicht es die Erfindung, wie anhand der oben erwähnten Beispiele deutlich wird, im Abgas einer Brennkraftmaschine oder einer beliebigen anderen instationären oder stationären Verbrennungsquelle enthaltene Stickoxide durch selektive katalytische Reduktion mit intern erzeugtem Ammöniak als Reduktionsmittel in einem breiten Abgastemperaturbereich zwischen etwa 200°C und etwa 500°C oder allgemeiner zwischen etwa 150°C und etwa 700°C umzusetzen, wobei es in der Regel nicht notwendig ist, Ammoniak oder ein Vorläuferprodukt, wie z.B. Harnstiff, in einem Vorratstank bereitzuhalten.

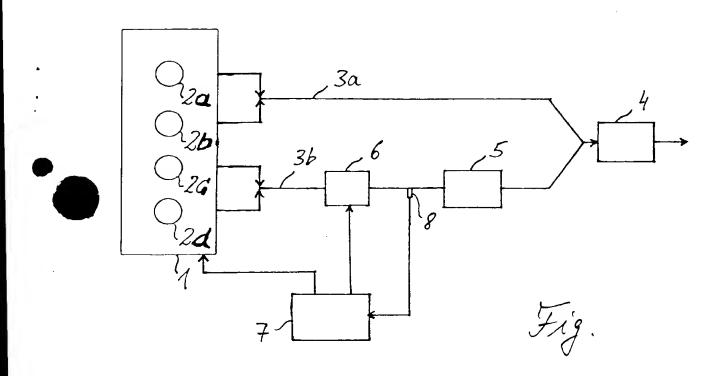
DaimlerChrysler Ad Stuttgart

FTP/S Dr.EW/fr

## Parentaner of the

- 1. Abgastainigungsanlags zur Reinigung des von einer Varbrennungspaglie, ihnbestendere eines Kraftfahrzeng-Verbrennungsmetors, emittianten Abgases wanigsmens von darin enthältenen mickskiden mit
- einem Ammonitkerzeugungskutilysitor 5) zur Erweigung von Ammoniak unter Vorwentung von Bestandteilen wenigstens eines Toils des von der Verbrennungsquelle (1) emittierten Abgasis während Ammoniakerzeugungs-Betriebsphisen und
- einem dem Ammoniakerzeugungskitalysator nachgeschalteten Stickskidreduktionskatalysatot (4) zur Reduktion von im emittierten Abgas der Verbrennungsquelle enthaltenen Stickskiden unter Verwendung des erzeugten Ammoniaks als Reduktionsmittel, gekennzeichnet durch
- einen dem Ammoniakerzeugungskatalysator (5) vorgeschalteten Plasmagenerator (6) zur plasmatechnischen Erzeugung von die Amtoniakerzeugungsrecktion im Ammoniakerzeugungskatalysator för dernden, reaktiven Teilthon aus Bestandteilen des dem Ammoniakerzeugungskatalysator zugeführten Abgases während der Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen.
- 2. Abgasreinigungsanlage nach Angesch 1, weiter gehennzeithnet durch
- Mistal (4) sho Ermir mining that They are the dea Americal estat gungak stalyan are (5) unit
- eine Plants voorbink it vis, welche den Elastage. En signig (E aktiviert iClt, word die estima elt e Amerikak et Synnyskard lysenortespearar und rhelb eln a visgelberen Temperativeshwelle wertes lingt, und sin deaktiviert hält, word die ermittelte Am

29605 IDE /1



DaimlerChrysler A3
Stuttgart

FTP/S Dr.EW/fr

## Zuzammenfadaung

- 1. Abgasreinigungsänlage mit innerner Ammoniakerzeugung zur Stickbridreduktion.
- zur Reinigung des Abjases einer Verbrennungsquelle wenigstens von darin enthaltenen Stickbwiden mit einem Ammoniakerzeugungskatalysator zur Erzeugung von Ammoniak unter Verwendung von Bestandteilen wenigstens eines Teils des von
  der Verbrennungsquelle emittierten Abjases während Ammoniak
  erzeugungs-Betriebsphasen und mit einem nachgeschalteten
  Sickbwidreduktionskatalysator zur Reduktion von im emittierten Abgas der Verbrennungsquelle enthaltenen Stickbwiden unter Verwendung des erzeugten Ammoniaks als Reduktionsmittel.
- 1.2. Erfindungsgemäß ist dem Ammoniakerzeugungskatalysator ein Plasmagenerator zur plasmatechnischen Erzeugung von die Ammoniakerzeugungsreaktion fördernden, reaktiven Teilchen aus Bestandteilen des dem Ammoniakerzeugungskatalysator zugesführten Abgases während der Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen vorgeschaltet. Dies gewährleistet eine ausreichen Le Ammoniakerzeugung auch bei relaufv niedrigen Abgastemperseturen.
- 2.3. Verwandung z.B. mir Selidighir ber Algeber von Wieder openb merst batzlei eine Frei Seliding Verkom digeren in ...

